

# **THE KOREA INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

Application Number : Patent Application No. 00-36368

Application Date : 29 June 2000

Applicant : Pohang University of Science and  
Technology Foundation

5 March 2001

**COMMISSIONER**

[Document]	Patent Application
[Right]	Patent
[Receiver]	Commissioner
[Reference No.]	0006
[Filing Date]	2000.06.29
[Classified No.]	B01L
[Title]	Liquid phase oxidation reactor
[Applicant]	
[Name]	Pohang University of Science and Technology Foundation
[Applicant's code]	2-1999-900096-8
[Attorney]	
Name:	Young-Pil Lee
Attorney's code:	9-1998-000334-6
General Power of Attorney	
Registration No.:	1999-050323-2
[Attorney]	
Name:	Heung-Soo Choi
Attorney's code:	9-1998-000657-4
General Power of Attorney	
Registration No.:	1999-050350-5
[Attorney]	
Name:	Young-Il Park
Attorney's code:	9-1999-000229-7
General Power of Attorney	
Registration No.:	2000-015329-1
[Inventor]	
[Name]	LEE, Jae-sung
[Number]	530416-1010413
[Zip Code]	790-330
[Address]	Department of Chemical Engineering of Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang-city, Kyungsangbuk-do, Republic of Korea
[Nationality]	Republic of Korea
[Examination Request]	Requested

## [Application Order]

I/We file as above according to Art. 42 of the Patent Application and request examination according to Art. 60 of the Patent Application.

Attorney	Young-Pil Lee
Attorney	Heung-Soo Choi
Attorney	Young-Il Park

## [Fee]

Basic fee:	20 Sheet(s)	29,000 won
Additional fee:	4 Sheet(s)	4000 won
Priority claiming fee:	0 Case(s)	0 won
Examination fee:	5 Claim(s)	269,000 won
Total fee:	302,000 won	
Reason for fee reduction	Educational organization	
Fee after reduction	151,000 won	

## [Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)-1 copy
2. The Certificate of Establishment -1 copy

JC903 U.S. PTO

09/893694



# 대한민국 특허청

## KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 36368 호  
Application Number

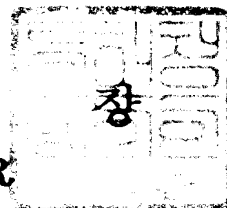
출원년월일 : 2000년 06월 29일  
Date of Application

출원인 : 학교법인 포항공과대학교  
Applicant(s)

2001년 03월 05일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0006
【제출일자】	2000.06.29
【국제특허분류】	B01L
【발명의 명칭】	액상 산화 반응기
【발명의 영문명칭】	Liquid phase oxidation reactor
【출원인】	
【명칭】	학교법인 포항공과대학교
【출원인코드】	2-1999-900096-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050323-2
【대리인】	
【성명】	최흥수
【대리인코드】	9-1998-000657-4
【포괄위임등록번호】	1999-050350-5
【대리인】	
【성명】	박영일
【대리인코드】	9-1999-000229-7
【포괄위임등록번호】	2000-015329-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이재성
【성명의 영문표기】	LEE, Jae Sung
【주민등록번호】	530416-1010413
【우편번호】	790-330
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교 화학공학과
【국적】	KR
【심사청구】	청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

최흥수 (인) 대리인

박영일 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 4 면 4,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 5 항 269,000 원

【합계】 302,000 원

【감면사유】 학교

【감면후 수수료】 151,000 원

## 【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통 2. 기타첨부서류\_1통 [설립인가서 사본]

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 액상 산화반응기에 관한 것으로, 반응기를 저부하로 운전하여 방향족 유기산을 제조할 때, 산소와 반응물이 접촉하여 반응이 진행되는 반응의 유효 체류시간을 최소화시켜 반응용매의 연소를 줄일 수 있도록 가스주입구(25)의 출구를 반응용기(11)의 내측벽을 향하게 그 반응용기(11)에 고정설치하거나, 상기 가스주입구(25)의 출구각도를 필요에 따라 조절할 수 있도록 각도조절수단을 구비함으로써, 저부하로의 운전시 반응의 유효 체류반응시간을 최대한으로 줄여 반응용매의 연소를 최소화함으로써 공정비용을 줄임과 동시에 반응용매의 소모량을 줄일 수 있는 액상 산화반응기를 제공한다.

## 【대표도】

도 4

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

액상 산화 반응기{Liquid phase oxidation reactor}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래의 액상 산화 반응기를 나타내 보인 개략적 단면도이고,

도 2는 종래의 액상 산화 반응기를 사용하여 방향족 유기산을 제조 할 때, 반응시간에 대하여 반응용매의 연소량을 나타내 보인 그래프이고,

도 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 액상 산화반응기를 나타내 보인 개략적 단면도이고,

도 4는 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 액상 산화반응기의 구성을 나타내 보인 분해사시도이고,

도 5는 도 4에 도시된 가스주입구의 출구각도가 조절레버의 조작에 의해 조절되는 것을 나타내 보인 개략적 사시도이고,

도 6a는 반응기의 고부하시 조절레버의 조작위치를 나타내 보인 개략적 도이고,

도 6b는 반응기의 고부하시 가스주입구의 배치상태를 나타내 보인 개략적 도면이고

도 7a는 반응기의 저부하시 조절레버의 조작위치를 나타내 보인 개략적 도면이고,

그리고 도 7b는 반응기의 저부하시 가스주입구의 배치상태를 나타내 보인 개략적 도면이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>



- |               |              |
|---------------|--------------|
| 11... 반응용기    | 12... 뚜껑     |
| 13... 관통공     | 14... 버플플레이트 |
| 15... 구동축     | 16... 구동원    |
| 17... 상부 교반익  | 18... 하부 교반익 |
| 19... 액상 공급라인 | 20... 저장탱크   |
| 21... 액상 배출라인 | 22... 수용탱크   |
| 23... 가스 공급라인 | 24... 가스공급부  |
| 25... 가스주입구   | 26... 제1베어링  |
| 27... 제2베어링   | 28... 조절레버   |

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<20> 본 발명은 액상 산화반응기에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 반응기를 저부하로 운전하여 방향족 유기산을 제조할 때, 산소와 반응물이 접촉하여 반응이 진행되는 반응의 유효 체류시간을 최소화시켜 반응용매의 연소를 줄일 수 있도록 구조가 개선된 액상 산화반응기에 관한 것이다.

<21> 일반적으로, 액상 산화반응은 화합물의 제조과정에서 일반적으로 널리 사용되는 반응으로서 설명의 편의상, 대표적인 액상 산화반응의 하나인 방향족 유기산 제조과정을 예로들어 설명한다.

<22> 상기 방향족 유기산은 기초 화학물질로서 중요하며, 특히 섬유, 수지 및 가소제류

등의 출발 물질로서 유용하다. 그 예로서, 테레프탈산은 폴리에스터용 원료로서 전세계적으로 막대한 양이 생산되고 있다.

<23> 부연 설명하면, 상기 방향족 유기산은 메틸 치환 방향족 화합물을 중금속 화합물 및 귀소 화합물로 구성되는 촉매의 존재하에서 분자상 산소 함유가스로 초산과 같은 저급 지방족 카본산을 용매로 한 액상에서 산화시키는 방법에 의해 제조하고 있다. 이러한 방향족 유기산을 제조하기 위해서는 산화반응기 내에 파라크실렌과 같은 알킬 치환 방향족 화합물, 초산과 같은 반응 용매 및 산화 촉매의 혼합물을 공급하는 한편 공기와 같은 분자상 산소 함유 가스를 공급함으로써 액상산화를 실현한다.

<24> 이를 실현하기 위한 종래의 액상 산화반응기는 연속교반식으로서 원통형 반응기 내에 교반기를 설치하고, 그 반응기 내부에 상술한 바와 같은 액상의 반응물질과 산소 함유가스를 주입하여 산소 함유가스와 액상 반응물이 원활하게 혼합되도록 제작되었다.

<25> 이와 같은 종래의 산화 반응기는 고부하용 구조를 갖추고 있으나, 고부하로 사용할 경우 운전의 안전성과 생산량 조절의 융통성이 확보되기 어렵기 때문에 실제로는 대개 저부하로 운전하고 있는 실정이다.

<26> 그러나, 반응기를 저부하로 운전하여 방향족 유기산을 제조하게 되면, 도 1에 도시된 바와 같이, 가스주입구(25)의 출구가 항상 하부 교반익(18) 쪽을 향하도록 되어 있기 때문에, 산소가스와 반응물이 직접적으로 접촉되어 초산과 같은 반응용매의 산화는 목적반응인 알킬 방향족 화합물의 산화가 종료된 후에도 그 체류시간이 더 오래 지속된다. 이로 인해 도 2에 도시된 바와 같이, 반응 용매 예컨대 초산의 산화가 과도하게 지속됨에 따라 용매의 연소비가 증가되어 그 소모량이 많아짐으로써 경제성에 지대한 영향을 미치는 문제점이 있다. 즉, 산화 반응기 내부에서는 목적 반응인 알킬 방향족 화합물의

방향족 유기산으로의 전환과 아울러 반응 용매의 산화도 동시에 진행한다. 이러한 반응 용매의 산화는 전공정의 경제성에 지대한 영향을 미치므로 유효 체류시간을 최소화 시키는 방안이 요구되고 있는 실정이다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

<27>        본 발명은 상기와 같은 문제점을 개선하고자 창출된 것으로서, 산소와 반응물이 실제로 접촉하여 산화반응이 진행되는 반응의 유효 체류시간을 최소화하여 반응 용매의 연소를 최소로 줄이면서 방향족 유기산을 경제적으로 제조 할 수 있도록 구조가 개선된 액상 산화반응기를 제공하는 점에 그 목적이 있다.

**【발명의 구성 및 작용】**

<28>        상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 액상 산화 반응기는 대략 원통형상을 취하며, 내부에 소정체적의 공간부를 가지는 반응용기; 상기 반응용기의 상부에서 그 반응용기와 결합되어 밀폐를 이루는 뚜껑; 상기 반응용기 내에 설치되며, 상기 반응용기의 외부에 설치된 구동원의 구동력에 의해 회전되는 구동축; 상기 구동축 상에 고정되어 상기 구동축이 회전함에 따라 함께 회전되는 상부 교반익 및 하부 교반익; 상기 반응용기 내의 공간부로 액상의 반응물질을 공급할 수 있도록 그 반응용기의 측벽에 관통된 액상 공급라인; 반응을 통하여 얻어진 생성물을 반응용기 외부로 빼낼 수 있도록 그 반응용기의 측벽에 관통된 액상 배출라인; 및 상기 반응물질과의 원활한 산화반응이 이루어져 방향족 유기산이 생성되도록 상기 반응용기의 측벽을 관통하며, 상기 하부 교반익과 근접되도록 설치되고, 가스 공급라인과 연결되어 산소 가스 또는 공기를 상기 반응용기 내로 주입하는 가스주입구;를 포함하며, 상기 가스주입구는 고부하시 출구가 상기 하부 교반익을 향하고, 저부하시 출구가 상기 반응용기의 내측벽

을 향하도록 마련된 것을 특징으로 한다.

<29> 본 발명에 따르면, 상기 가스주입구는 출구가 상기 반응용기의 내측벽을 향하도록 그 반응용기에 고정설치되는 것이 바람직하다.

<30> 본 발명에 따르면, 상기 가스주입구의 출구각도를 필요에 따라 조절할 수 있도록 각도조절수단;이 더 구비되는 것이 바람직하다.

<31> 본 발명에 따르면, 상기 각도조절수단은 상기 가스주입구의 몸체가 삽입되어 회전 가능하도록 반응용기의 측벽에 형성된 관통공에 지지되는 제1베어링과, 가스공급라인에 대하여 상기 가스주입구가 회전가능하도록 상기 가스 공급라인의 선단부에 설치되는 제2 베어링과, 상기 가스주입구의 몸체에 상보적으로 결합되며, 반응용기의 외부에 노출되어 수조작에 의한 조절방향을 따라 상기 가스주입구가 회전되어 그 가스주입구의 출구각도를 조절하는 조절레버를 구비하는 것이 바람직하고, 상기 조절레버는 양방으로의 회전이 가능하여 상기 가스주입구의 구멍이 상기 하부 교반익과, 반응용기의 내벽을 향하도록 조절하는 것이 바람직하다.

<32> 따라서, 저부하로의 운전시 가스주입구의 출구가 반응용기의 내벽을 향하도록 하여 유효한 반응 체류시간을 최소화시킴으로써 공정비용이 절감되고, 반응용매가 최소로 연소되어 그 소모량을 줄일 수 있는 점에 그 특징이 있다.

<33> 이러한 특징을 가지는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 액상 산화반응기를 상세하게 설명한다.

<34> 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 액상 산화반응기는 대략 원통형상을 취하며, 내부에 소정체적의 공간부를 가지는 반응용기(11);

상기 반응용기(11)의 상부에서 그 반응용기(11)와 결합되어 밀폐를 이루는 뚜껑(12); 상기 반응용기(11) 내에 설치되며, 상기 반응용기(11)의 외부에 설치된 구동원(16)의 구동력에 의해 회전되는 구동축(15); 상기 구동축(15) 상에 고정되어 상기 구동축(15)이 회전함에 따라 함께 회전되는 상부 교반익(17) 및 하부 교반익(18); 상기 반응용기(11) 내의 공간부로 액상의 반응물질을 공급할 수 있도록 그 반응용기(11)의 측벽에 관통된 액상 공급라인(19); 반응을 통하여 얻어진 생성물을 반응용기(11) 외부로 빼낼 수 있도록 그 반응용기(11)의 측벽에 관통된 액상 배출라인(21); 상기 반응물질과의 원활한 산화반응이 이루어져 방향족 유기산이 생성되도록 상기 반응용기(11)의 측벽을 관통하며, 상기 하부 교반익(18)과 근접되도록 설치되고, 가스 공급라인(23)과 연결되어 산소 가스 또는 공기를 상기 반응용기(11) 내로 주입하는 가스주입구(25);를 포함하며, 상기 가스주입구(25)는 고부하시 출구가 상기 하부 교반익(18)을 향하고, 저부하시 출구가 상기 반응용기(11)의 내측벽을 향하도록 마련된다.

<35> 이를 보다 자세히 설명하면, 상기 반응용기(11)는 반응물질이 내부공간에 공급되어 반응이 이루어지는 장소로서, 내부에 작용하는 반응압력을 견딜 수 있도록 소정 두께의 금속재질로 이루어지며, 그 내부 공간은 후술되는 상부 교반익(17) 및 하부 교반익(18)이 원활히 회전할 수 있도록 원통의 형상을 가진다. 여기서, 참조부호 14는 반응물질의 혼합을 용이하게 할 수 있도록 환류되는 반응물질을 흩어지게 하기 위한 공지의 버플플레이트이다. 그리고, 상기 뚜껑(12)은 반응용기(11)의 테두리부와 상호 결합되어 그 반응용기(11) 내부의 공간부를 완전히 밀폐시키는 역할을 한다.

<36> 상기 구동축(15)은 반응용기(11)의 내측 바닥면 중앙을 관통하여 직립적으로 설치되며, 외부에 설치된 구동원(16) 예컨대, 구동모터와 같은 구동수단과 연결되어 그 구동

원(16)에 의해 회전가능하게 마련된다. 그리고, 구동축(15)의 축상에는 회전되는 구동축(15)과 함께 회전되어 반응용기(11) 내에 수용된 반응물질을 교반하는 상부 교반익(17)과, 그 상부 교반익(17)과 소정간격 이격된 하부 교반익(18)이 한 쌍으로 설치되어 있다. 즉, 상기 상부 교반익(17) 및 하부 교반익(18)은 회전하면서 반응용기(11) 내의 반응물질을 환류시킨다.

<37>       상기 액상 공급라인(19)은 액상의 반응물질 예컨대, 파라크실렌과 같은 알킬 치환 방향족 화합물, 초산과 같은 반응 용매 및 산화 촉매의 혼합물을 반응용기(11) 내로 공급할 수 있도록 그 반응용기(11)의 측벽에 관통형성된 관통공(13)과 연결되고, 각각의 액상 반응물질이 저장되어 있는 저장탱크(20)와 연결되어 있다. 부연 설명하면, 상기 액상 공급라인(19)은 반응물질을 상부 교반익(17)과 하부 교반익(18) 사이의 공간으로 공급할 수 있도록 그 공간과 대향되는 반응용기(11)의 측벽에 연결된다.

<38>       상기 액상 배출라인(21)은 반응물질의 반응이 진행됨에 따라 생성되는 슬러리를 외부로 배출할 수 있도록 반응용기(11)의 측벽에 관통형성된 관통공(13)과 연결되고, 상기 액상 배출라인(21)은 배출된 생성물을 수용하여 다음 공정으로 공급하는 수용탱크(22)와 연결되어 있다.

<39>       상기 가스 공급라인(23)은 산소 가스 또는 대기 중의 공기를 반응용기(11) 내로 주입하여 반응물질을 산화시키기 위한 가스 공급경로로서, 하부 교반익(18)과 대면되도록 반응용기(11)의 측벽에 형성된 관통공(13)을 통해 가스 공급부(24)와 연결되며, 선단에는 출구가 소정각도로 절곡된 가스주입구(25)가 연결되어 있다.

<40>       일 실시예에 따른 상기 가스주입구(25)는 도 3에 도시된 바와 같이, 적부하시 그 출구가 반응용기(11)의 내측벽을 향하도록 그 반응용기(11)의 측벽에 형성된 관통공(13)

에 용접식으로 고정설치된다.

<41> 한편, 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 액상 산화반응기는 도 4에 도시된 바와 같이, 가스주입구(25)의 출구각도를 필요에 따라 조절할 수 있도록 각도조절수단; 이 더 구비된다.

<42> 보다 자세히 설명하면, 상기 각도조절수단은 가스주입구(25)가 삽입되어 회전가능하도록 그 가스주입구(25)가 연결되는 관통공(13)에 제1베어링(26)이 설치되고, 산소가스 또는 공기를 공급하는 가스 공급라인(19)에 대하여 가스주입구(25)가 자유회전가능하도록 그 가스 공급라인(23)의 선단부에 제2베어링(27)이 설치된다. 즉, 상기 가스주입구(25)는 반응용기(11)의 관통공(13)에 설치된 제1베어링(26)과, 가스 공급라인(23)의 선단부에 설치된 제2베어링(27)에 지지되어 양방으로의 회전이 가능한 것이다. 또한, 상기 가스주입구(25)의 몸체에 상보적으로 고정되며, 반응용기(11)의 외부에 노출되어 수조작에 의한 조절방향을 따라 상기 가스주입구(25)가 회전되어 그 가스주입구(25)의 출구각도를 필요에 따라 조절하는 조절레버(28)를 구비한다. 상기 조절레버(28)는 가스주입구(25)의 몸체 중간에 억지끼워 맞춤식으로 결합되거나, 본딩식 또는 나사식으로 암수결합되어 고정될 수도 있다. 즉, 도 5에 도시된 바와 같이, 가스주입구(25)는 상기 조절레버(28)와 일체로 결합되어 있기 때문에 그 조절레버(28)를 도면에 화살표로 도시된 방향으로 회전시킴에 따라 함께 회전되어 공정부하 예컨대 고부하 및 저하부시 가스가 배출되는 출구의 각도를 조절할 수 있는 것이다.

<43> 이와 같은 구성을 가지는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 액상 산화반응기의 동작 및 그에 따른 작용효과와, 본 발명의 반응기를 이용한 방향족 유기산의 제조방법을 상세하게 설명하기로 한다.

- <44> 만약, 반응기를 고부하로 조작할 경우, 도 1에 도시된 종래의 산화 반응기와 같이, 가스주입구(25)의 출구가 하부 교반익(18) 쪽을 향하도록 반응용기(11)에 고정된 것을 사용하거나, 도 6a 및 도 6b에 도시된 바와 같이, 본 발명의 다른 실시예에 따른 반응기를 사용함으로써, 조절레버(28)를 화살표로 도시된 방향으로 조작하여 가스주입구(25)의 출구가 하부 교반익(18)에 대향되도록 조절한다.
- <45> 한편, 본 발명의 반응기를 저부하로 조작하여 방향족 유기산을 제조할 경우 도 3에 도시된 바와 같이, 가스주입구(25)의 출구가 반응용기(11)의 내측벽을 향하도록 그 반응용기(11)에 고정된 일 실시예의 것을 사용하거나, 도 4에 도시된 바와 같은 다른 실시예의 반응기를 사용한다.
- <46> 여기서, 본 발명의 반응기를 이용한 방향족 유기산의 제조방법은 다른 실시예에 따른 액상 산화반응기를 예로들어 설명하기로 한다.
- <47> 우선, 액상 공급라인(19)을 통해 방향족 유기산의 제조를 위해 산화시킬 원료로서, 알킬 치환기(들) 및/또는 부분 산화된 알킬 치환기(들)을 갖는 방향족 화합물, 반응 용매 및 산화 촉매를 반응용기(11) 내로 공급한다.
- <48> 부연 설명하면, 상기 방향족 화합물들은 단환 또는 다환일 수도 있으며, 상기 알킬 치환기로서는 예를들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필 등 1~4의 탄소수를 갖는 알킬기를 들 수 있다. 그리고, 부분 산화된 알킬기로서는 예를들어 포밀, 아실, 카보닐 및 히드록시알킬기를 그 예로 들 수 있다.
- <49> 또한, 알킬 치환기를 갖는 방향족 화합물은 구체적으로 예를들어 m-디이소프로필벤젠, p-디이소프로필벤젠, m-크실렌, p-크실렌, 트리메틸벤젠 및 테트라메틸벤젠 등의 1



~4의 탄소수를 갖고, 2~4개의 알킬기를 갖는 디폴리알킬벤젠류 또는 폴리알킬벤젠류, 디메틸나프탈렌, 디에틸나프탈렌, 디이소프로필나프탈렌 등의 1~4의 탄소수를 갖고, 2~4의 알킬기를 갖는 디폴리알킬나프탈렌류 또는 폴리알킬나프탈렌류와, 디메틸비페닐 등의 1~4의 탄소수를 갖고, 2~4개의 알킬기를 갖는 폴리알킬비페닐 등이 있다. 아울러, 하나 이상의 부분 산화된 알킬기를 갖는 방향족 화합물은 상술한 알킬 치환 방향족 화합물의 하나 이상의 알킬 치환기가 포밀, 아실, 카복실 또는 히드록시알킬로 부분 산화된 것들이다. 그의 구체적인 것을 예로들면 3-메틸벤즈알데히드, 4-메틸벤즈알데히드, m-톨루일산, p-톨루일산, 3-포밀벤조인산, 4-포밀-벤조인산 및 포밀나프탈렌 등이 있다. 그들은 단독 또는 2이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

<50> 본 발명에 의한 방법에서 촉매로 중금속 화합물과 취소 화합물이 사용된다. 이들 화합물을 구체적으로 예들들면 다음과 같다. 중금속 화합물용 중금속으로서 예들들어 코발트, 망간, 니켈, 크로뮴, 지르코늄, 동, 납, 하프늄 및 세리움등이 있다. 그들은 단독 또는 조합하여 사용할 수 있으며, 망간과 코발트의 조합이 특히 바람직하다. 중금속의 화합물로서는 예들들어 초산염, 질산염, 아세틸아세토네이트염, 나프텐산염, 스테아린산염 및 브로마이드 등이 있으며, 초산염이 특히 적당하다. 브롬 화합물로서는 예를 들어, 분자상 브롬, 브롬화수소, 브롬화 나트륨, 브롬화 칼륨, 브롬화 코발트 및 브롬화 망간 등의 무기 브롬화물, 메틸브로마이드, 메틸렌브로마이드, 브로모포름, 벤질 브로마이드, 브로모메틸톨루엔, 디브로모에탄, 트리브로모에탄 및 테트라브로모에탄 등의 유기 브롬 화합물 등이 있다.

<51> 본 발명에 의하면 상술한 중금속 화합물과 브롬화합물의 조합으로 구성되는 촉매는 1몰의 중금속에 브롬 화합물 0.05~10몰, 바람직하게는 0.1~2몰을 조합한 것들이 바람

직하다. 그러한 촉매는 반응 용매내의 중금속 농도로서 통상적으로 10~10,000ppm, 바람직하게는 100~5,000ppm으로 사용한다.

<52> 반응 용매로서 사용하는 저급 지방족 카본산은 구체적으로 예를들어 초산, 프로피온산 및 부티르산 등이 있다. 저급 지방족 카본산은 단독 또는 물과 혼합하여 반응 용매로 사용할 수도 있다. 반응 용매는 구체적으로 예를들어, 초산, 프로피온산, 부티르산 및 그들의 혼합물 뿐만 아니라, 저급 지방족 카본산과 물의 혼합물 등이 있다. 그들 중 초산과 물의 혼합물, 바람직하게는 초산 100중량부와 물 1~20중량부, 특히 바람직하게는 5~15중량부의 혼합물이 가장 적당하다. 사용할 반응 용매의 양은 반응용기 내에서 액상으로 산화할 출발 방향족 화합물 1중량부당 1~70중량부, 바람직하게는 2~50중량부, 특히 2~6중량부가 적당하다. 따라서 용매의 중량비는 1~70, 바람직하게는 2~50, 더욱 바람직하게는 2~6이 적당하다. 사용하는 반응 용매의 양이 상술한 범위 내이면 반응 혼합물내의 고체 농도가 낮아지므로 반응 용매속으로 후술되는 분자상 산소의 확산이 촉진될 수 있어 고속 반응 속도를 얻을 수 있음과 동시에, 고품질의 방향족 유기산을 제조할 수 있다.

<53> 그런 다음, 도 7a 및 도 7b에 도시된 바와 같이, 사용자는 가스주입구(25)의 출구가 반응용기(11)의 내벽을 향하도록 그 각도를 조절한다. 부연 설명하면, 우선, 조절레버(28)의 조작위치가 도 7a에 도시된 바와 같은 위치가 되도록 그 조절레버(28)를 돌린다. 그러면, 가스주입구(25)의 몸체는 제1 및 제2베어링(26,27)에 지지되어 조절레버(28)가 회전하는 만큼 회전되고, 그 가스주입구(25)의 출구는 반응용기(11)의 내벽을 향하도록 주입각도가 조절된다(도 4 참조). 그리고 나서, 가스 공급라인(23)을 통해 산소 가스 또는 공기를 반응용기(11) 내로 주입한다. 여기서, 분자상 산소 함유 가스로서 공

기를 사용할 경우 반응계에 산화 원료로서 공기를 방향족 화합물 1kg당  $2 \sim 20\text{Nm}^3$ , 바람직하게는  $2.5 \sim 15\text{Nm}^3$ 의 비로 공급하는 것이 바람직하다. 여기서, 분자상 산소 함유 가스 내의 산소, 질소 등의 비응축 가스는 반응액 내에 분산된 기포들이 반응기 내에서 반응액의 교반류와 함께 순환한다.

<54>       그런 다음, 구동원(16)을 가동시켜 구동축(15)을 회전시키고, 구동축(15)이 회전됨에 따라 상부 교반익(17) 및 하부 교반익(18)이 회전시킴으로써, 반응용기(11) 내에 공급된 반응물질을 교반하고, 산소가스 또는 공기는 반응용기(11)의 벽에 부딪히면서 반응물질과 접촉함으로써 산화반응을 일으킨다.

<55>       따라서, 산소가스 또는 공기가 반응용기(11)의 내벽에 부딪힘으로써 하부 교반익(18)의 영향권에서 멀어지게 되고, 가스와 반응물과의 접촉 및 혼합이 지연된다. 결국, 산소와 반응물이 실제로 접촉하여 반응이 진행되는 유효 체류시간은 짧아지게 되고, 이로 인해 반응 용매의 연소를 대폭 줄일 수 있게 된다.

<56>       한편, 산화에 의한 알킬 방향족 화합물은 대응하는 방향족 카본산으로 산화되어 반응액상으로부터 결정으로서 석출되어 슬러리를 형성한다. 슬러리는 반응기로부터 액상 배출라인(21)을 통하여 수용탱크(22) 속으로 배출된 후 그다음 정제 단계로 이송된다.

<57>   【표 1】

반응시간 / min	테레프탈산의 농도 / M
0	0.0
2	0.2
4	0.6
6	0.76

## &lt;58&gt; 【표 2】

반응시간 / min	이산화탄소생성량 / mol
0	0.0
25	0.012
50	0.029

<59> 여기서, 촉매조성은  $\text{Co}^{2+}$  8mg/L과,  $\text{Mn}^{2+}$  4mg/L과,  $\text{Br}^-$  12mg/L과, 파라크실렌 1M을 사용하며, 그 공기 소모량은 40L/min이고, 온도는 220°C이다.

<60> 표 1 및 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명의 산화 반응기를 사용하여 방향족 유기산을 제조하게 되면, 짧은 반응 시간내에 파라크실렌이 테레프탈산으로 완전히 전환됨을 알 수 있으며, 반응시간이 지연되어 반응용매인 아세트산의 산화로 인한 이산화탄소의 생성량이 급증하여 그 차이만큼 반응 용매가 불필요하게 연소되던 종래와 달리, 반응용매의 산화반응은 그 반응시간이 대략 25분 정도 소요되며, 반응용매의 연소량도 실제 체류시간이 50분에서 25분으로 단축됨에 따라 0.017mol 만큼 감소하여 58.9%의 감소가 가능하다.

<61> 본 발명은 도면에 도시된 바람직한 실시예를 참고로 설명되었으며, 당업계의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형이 가능하다는 사실을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 보호범위는 첨부된 청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

## 【발명의 효과】

<62> 이상에서의 설명에서와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 액상 산화반응기는 저부하로 운전시 가스주입구의 출구가 반응용기의 내벽을 향하도록 그 출구각도를 조절하여 반응의 유효한 반응 체류시간을 최소화시킴으로써 공정비용이 절감되고, 반응용매가 최소로 연소되어 그 소모량을 줄일 수 있는 점에 그 장점이 있다.

## 【특허 청구범위】

## 【청구항 1】

대략 원통형상을 취하며, 내부에 소정체적의 공간부를 가지는 반응용기(11);

상기 반응용기(11)의 상부에서 그 반응용기(11)와 결합되어 밀폐를 이루는 뚜껑(12);

상기 반응용기(11) 내에 설치되며, 상기 반응용기(11)의 외부에 설치된 구동원(16)의 구동력에 의해 회전되는 구동축(15);

상기 구동축(15) 상에 고정되어 상기 구동축(15)이 회전함에 따라 함께 회전되는 상부 교반익(17) 및 하부 교반익(18);

상기 반응용기(11) 내의 공간부로 액상의 반응물질을 공급할 수 있도록 그 반응용기(11)의 측벽에 관통된 액상 공급라인(19);

반응을 통하여 얻어진 생성물을 반응용기(11) 외부로 빼낼 수 있도록 그 반응용기(11)의 측벽에 관통된 액상 배출라인(21); 및

상기 반응물질과의 원활한 산화반응이 이루어져 방향족 유기산이 생성되도록 상기 반응용기(11)의 측벽을 관통하며, 상기 하부 교반익(18)과 근접되도록 설치되고, 가스 공급라인(23)과 연결되어 산소 가스 또는 공기를 상기 반응용기(11) 내로 주입하는 가스 주입구(25);를 포함하며, 상기 가스주입구(25)는 고부하시 출구가 상기 하부 교반익(18)을 향하고, 저부하시 출구가 상기 반응용기(11)의 내측벽을 향하도록 마련된 것을 특징으로 하는 액상 산화 반응기.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서,

상기 가스주입구(25)는 출구가 상기 반응용기(11)의 내측벽을 향하도록 그 반응용기(11)에 고정설치되는 것을 특징으로 하는 액상 산화 반응기.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서,

상기 가스주입구(25)의 출구각도를 필요에 따라 조절할 수 있도록 각도조절수단;이 더 구비되는 것을 특징으로 하는 액상 산화 반응기.

**【청구항 4】**

제3항에 있어서,

상기 각도조절수단은,

상기 가스주입구(25)가 삽입되어 회전가능하도록 반응용기(11)의 측벽에 형성된 관통공(13)에 지지되는 제1베어링(26)과, 공기를 공급하는 가스 공급라인(19)에 대하여 상기 가스주입구(25)가 회전가능하도록 상기 가스 공급라인(19)의 선단부에 설치되는 제2베어링(27)과, 상기 가스주입구(25)의 몸체에 상보적으로 결합되며, 반응용기(11)의 외부에 노출되어 수조작에 의한 조절방향을 따라 상기 가스주입구(25)가 회전되어 그 가스주입구(25)의 출구각도를 조절하는 조절레버(28)를 구비하는 것을 특징으로 하는 액상 산화 반응기.

**【청구항 5】**

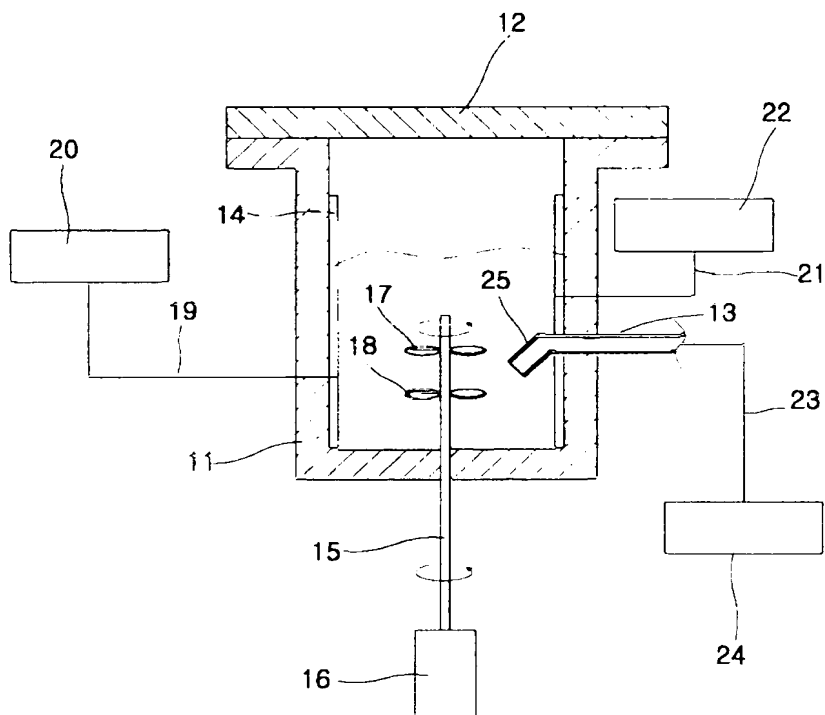
제4항에 있어서,

상기 조절레버(28)는,

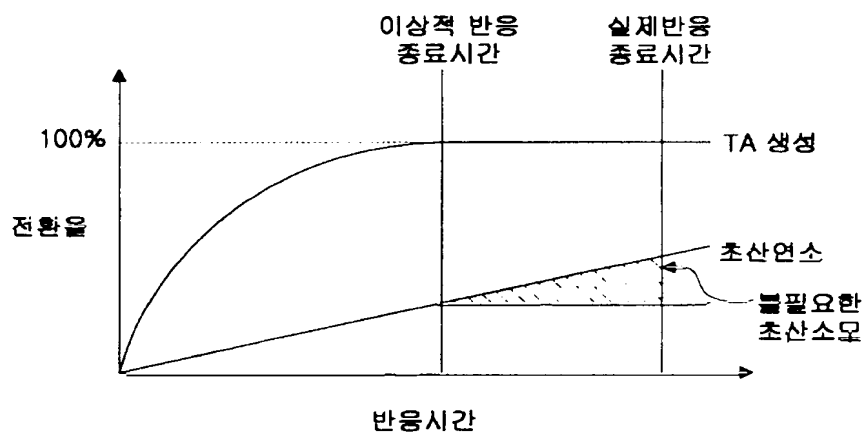
양방으로의 회전이 가능하여 상기 가스주입구(25)의 구멍이 상기 하부 교반익(18)과, 반응용기(11)의 내벽을 향하도록 조절하는 것을 특징으로 하는 액상 산화 반응기.

【도면】

【도 1】

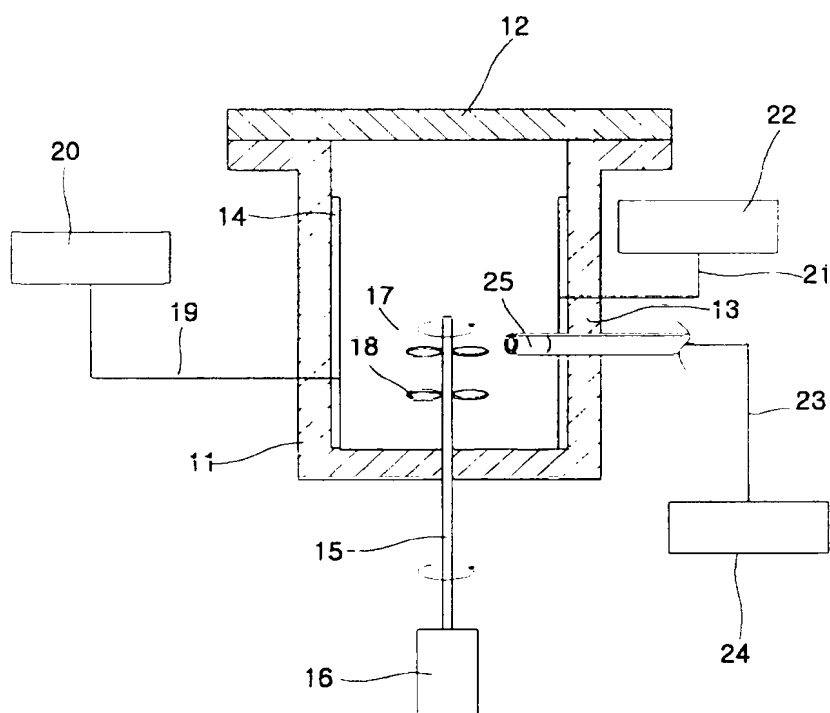


【도 2】

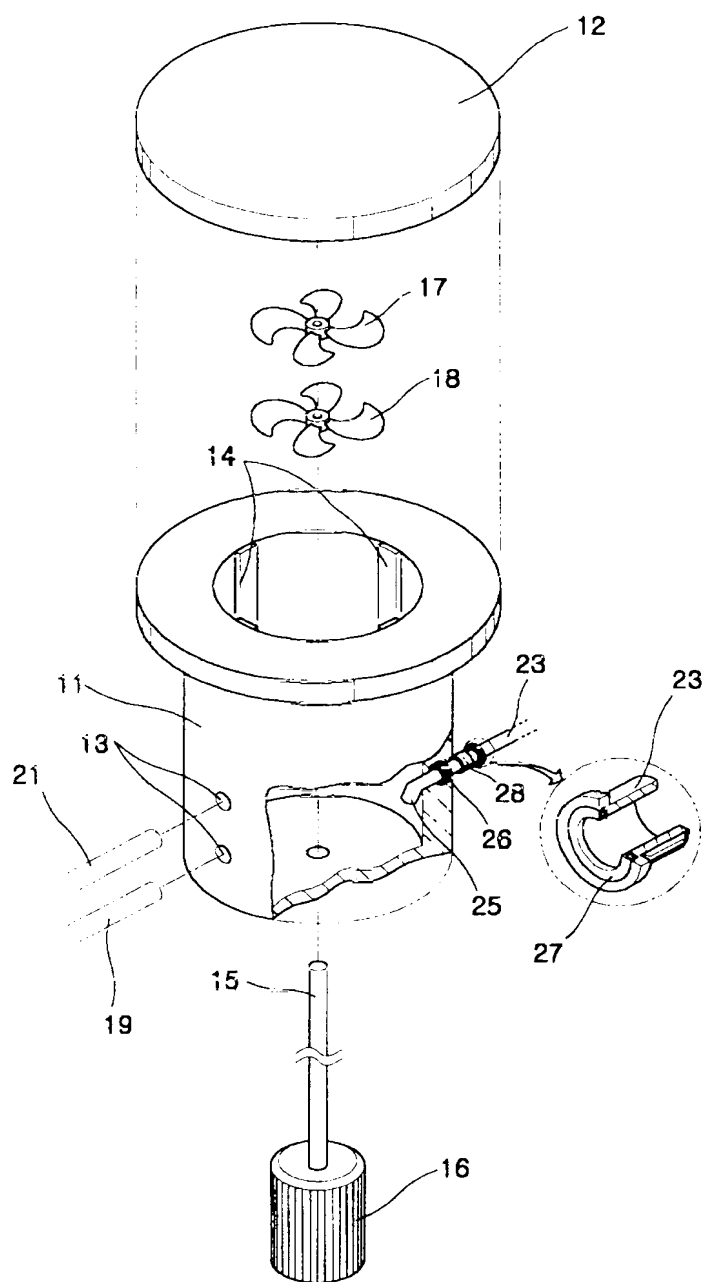




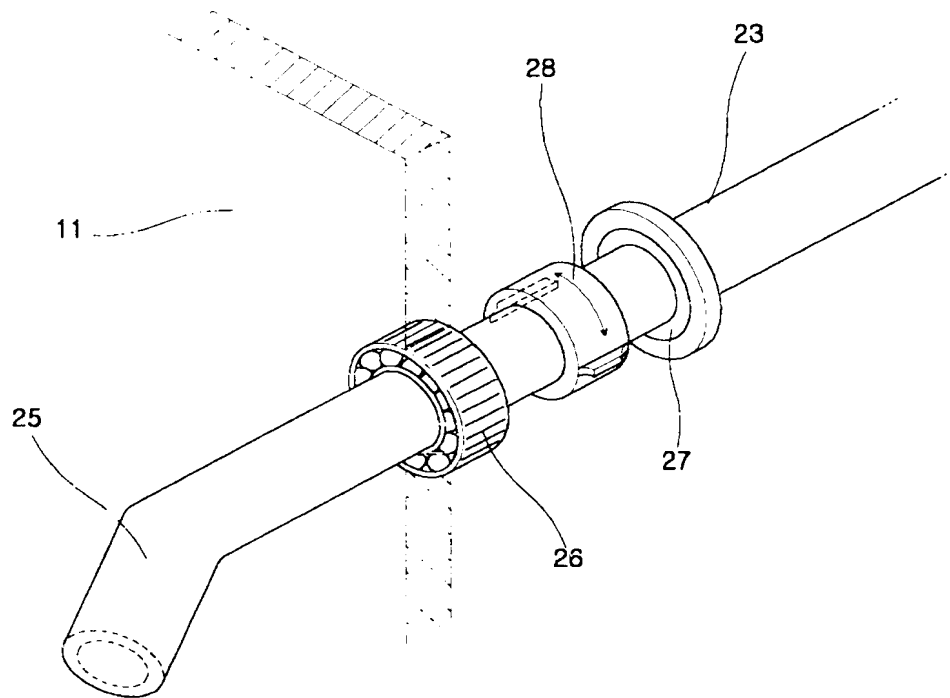
【図 3】



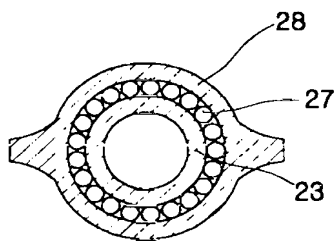
【図 4】



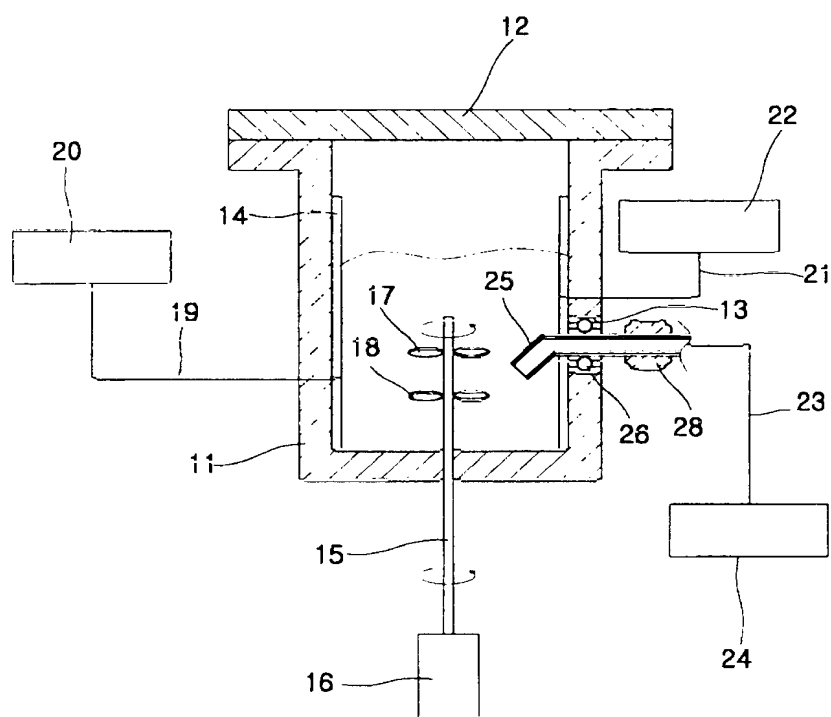
【도 5】



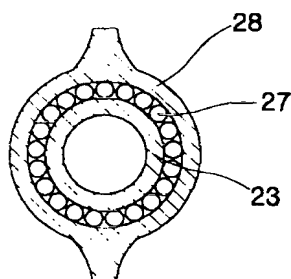
【도 6a】



【図 6b】



【図 7a】



【도 7b】

